

ROYAUME DU MAROC  
-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
-----

## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 30961 B1**  
(43) Date de publication : **01.12.2009**  
(51) Cl. internationale : **C04B 22/00; C04B 24/00;  
C04B 24/24; C04B 28/02;  
C04B 40/00**

---

(21) N° Dépôt :  
**31940**

(22) Date de Dépôt :  
**01.06.2009**

(30) Données de Priorité :  
**02.11.2006 EP 06022808.7**

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :  
**PCT/IB2007/003235 26.10.2007**

(71) Demandeur(s) :  
**MAPEI S.P.A, VIA CAFIERO, 22 I-20158 MILANO (IT)**

(72) Inventeur(s) :  
**MAGISTRI, Matteo ; D'ARCANGELO, Potito ; SQUINZI, Marco**

(74) Mandataire :  
**ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)**

---

(54) Titre : **ADDITIFS ET PROCEDES POUR REDUIRE LE CHROME HEXVALENT DANS LE CIMENT**

(57) Abrégé : L'INVENTION CONCERNE UN PROCÉDÉ POUR RÉDUIRE LE CHROME HEXVALENT DANS LE CIMENT. CE PROCÉDÉ COMPREND L'ADDITION AUDIT CIMENT DE COMPOSÉS D'ANTIMOINE (III) COMME AGENTS RÉDUCTEURS.

ABREGE

ADDITIFS ET PROCEDÉS POUR RÉDUIRE LE CHROME HEXAVALENT DANS LE CIMENT

5

Un procédé pour réduire le chrome hexavalent dans le ciment comportant l'addition, audit ciment, de composés d'antimoine (III) en tant qu'agents réducteurs.

3 0 9 6 1

01 DEC 2009

**ADDITIFS ET PROCÉDÉS POUR RÉDUIRE LE CHROME HEXAVALENT DANS LE**  
**CIMENT**

**Domaine de l'invention**

La présente invention se rapporte à un procédé pour réduire le chrome hexavalent déchargé dans la solution de l'eau du ciment. Cette méthode consiste en l'utilisation des composés d'antimoine (III) directement ajoutés  
5 au ciment avant, pendant ou après le meulage. L'efficacité de la méthode se fonde sur le fait que l'antimoine (III) est un agent réducteur fort dans la solution alcaline et peut efficacement réduire le chrome (VI) au chrome moins toxique et moins soluble (III). Les composés d'antimoine (III) peuvent être sous la forme de poudre ou sous la forme d'une formulation additive  
10 sous forme liquide, comportant un sel d'antimoine (III), sur option un agent de chélation et/ou un antioxydant, un extracteur d'oxygène ou un mélange, et/ou sur option une aide de meulage de ciment, un promoteur de performance de ciment, ou un mélange. Les composés d'antimoine (III) peuvent également être dispersés sous forme de particules solides dans un  
15 porteur liquide.

**Contexte de l'invention**

La matière première pour la fabrication de clinker de ciment peut contenir le chrome. En raison des conditions de forte oxydation et alcalines du four, pendant la production de clinkers, il est partiellement converti en chrome  
20 hexavalent toxique. En conséquence, les clinker de Portland et des ciments obtenus par le meulage de clinker contiennent des chromates solubles (habituellement dans la gamme de 1 - 100 ppm ou mg/kg, alors que le total de chrome peut atteindre les 500 ppm) qui sont libérés quand le ciment entre en contact avec de l'eau et sont signalés comme causant l'irritation de la peau  
25 (dermatite de contact allergique). C'est la raison pour laquelle la Communauté

Européenne a récemment introduit l'obligation (directive 2003/53/EC) de maintenir le niveau des chromates solubles en dessous de 2 ppm (mg/kg) [voir par exemple [http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/en/oj/2003/l\\_178/l\\_17820030717en00240027.pdf](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/en/oj/2003/l_178/l_17820030717en00240027.pdf)].

5 Plusieurs agents réducteurs ont été révélés : voir par exemple WO 2006061127, EP 1559694, EP 1533287, WO 2005090258, US 2005072339, WO 2005076858, EP 1505045, EP 960865, EP 697380, DE 10014468, FR 2858612, AU 647118, JP 2002274907, JP 11092193, CN 1299788.

10 L'élimination du chrome hexavalent soluble actuellement est principalement obtenue avec l'utilisation du sulfate de fer (II) ou du sulfate ou du chlorure d'étain (II) (soit en poudre ou sous forme d'additif liquide) ajouté pendant le meulage du ciment ou le stockage. Cr(VI) est électrochimiquement réduit à Cr(III) qui est moins toxique et tend de toute manière à précipiter dans des conditions alcalines généralement trouvées pendant l'hydratation du ciment.

15 L'utilisation des sels de fer (II) est cependant non efficace, étant donné avec qu'ils sont facilement oxydés en fer (III) après contact avec l'air et l'humidité, en particulier à température élevée (au-dessus de 60°C). La quantité de fer (II) requise pour la réduction de chrome hexavalent est alors habituellement plusieurs fois plus haute que stoechiométrique, et après un contact prolongé avec l'air (par exemple pendant le stockage) l'effet réducteur est perdu. Pour la même raison, l'utilisation des composés de fer (II) dans la solution de l'eau n'est pas utile. Le fer (III) produit à partir de l'oxydation du fer (II) est également signalé comme causant des tâches sur la surface du ciment et le sulfate de fer (II) aux dosages élevés peut causer un temps de prise prolongé dans les systèmes de ciment.

25 L'utilisation des sels stanneux permet d'obtenir de meilleures performances : les dosages sont près de stoechiométrique et l'effet réducteur

est plus haut et plus durable par rapport au fer (II). Les produits d'oxydation de l'étain (II) ne causent pas des taches sur la surface du béton. Les propriétés réductrices de l'étain (II) dans des conditions alcalines sont basées sur la formation de l'hydroxyde stanneux  $\text{Sn(OH)}_2$  qui a un potentiel redox  $E = -0,96$  volt à  $\text{pH} = 13$  [Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 83<sup>ème</sup> édition, 2002-2003]. Dès que le ciment est mélangé avec de l'eau, le pH augmente et l'étain (II) devient un agent réducteur fort qui élimine immédiatement les chromates solubles.

Si la formation de l'hydroxyde stanneux se produit pendant le moment où le chrome hexavalent n'est pas encore disponible pour la réduction (par exemple au cours du meulage ou du stockage du ciment ou en général avant de mélanger le ciment avec de l'eau), l'étain (II) est oxydé par l'air en raison de son bas potentiel redox. Même en l'absence de l'air, l'hydroxyde stanneux tend à se dismuter en étain (0) et en tain (IV), étant désactivé [A. Aràneo, Chimica analitica qualitativa, CEA, 3<sup>ème</sup> édition]. Les sels stanneux ont des propriétés acides et en présence des traces de l'eau ils peuvent réagir avec la chaux très alcaline pour donner l'hydroxyde stanneux, selon les réactions suivantes :

1.  $\text{SnSO}_4 + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Sn(OH)}_2 + \text{CaSO}_4$
2.  $\text{SnCl}_2 + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Sn(OH)}_2 + \text{CaCl}_2$

C'est la raison pour laquelle les sels stanneux ne sont pas rentables quand ils sont utilisés dans le meulage des clinker avec une quantité élevée de chaux libre : l'hydroxyde stanneux peut être formé et rapidement oxydé en étain (IV) et la quantité d'étain (II) doit être augmentée afin d'obtenir l'élimination des chromates solubles [voir pour les détails : " Stannous sulphate: research study" dans World Cement, numéro de février 2007].

La tendance de réagir avec la CaO en présence de l'eau devrait être plus haute pour le sulfate stanneux, grâce à la formation du sulfate de

calcium soluble pauvre qui décale la réaction 1. C'est probablement la raison pour laquelle le sulfate stanneux est moins efficace en solution (ce qui signifie la présence de l'eau) que le chlorure stanneux, comme signalé dans 2005/0166801 A1 et dans l'exemple du présent brevet. Dans le cas des  
5 clinkers avec une teneur élevée de chaux libre, les résultats obtenus soit avec du chlorure stanneux ou du sulfate ne sont pas complètement satisfaisants (voir le tableau). En particulier la solution de sulfate d'étain (II) est moins efficace que la solution de chlorure d'étain (II).

Dans JP2003292351, EP1439154A1 et JP2004051424, un mélange de  
10 ciment capable d'éliminer le chrome hexavalent est révélé. Ledit mélange de ciment comporte fondamentalement des scories de haut fourneau lentement refroidies et l'élimination du chrome hexavalent est obtenue par réduction électrochimique (l'agent réducteur est un composé de soufre sous forme non sulfurique  
15 non sulfate) ou en supprimant l'élution des chromates solubles (en utilisant les métaux lourds dangereux par convention connus immobilisant des agents tels que des bentonites, des zéolites ou des antimoniates). Quoique lesdits mélanges soit efficace pour l'usage dans le béton, la condition d'une teneur élevée des scories lentement refroidies et les dosages élevés proposés (le  
20 plus préférable étant qu'ils soient de 10 à 40 parties, dans 100 parties de la composition de ciment) mène à l'inconvénient qu'il ne peut pas être utilisée pour la réduction du chrome hexavalent dans les ciments communs. En fait, selon des normes internationales bien connues (voir par exemple la norme européenne UNI EN 197-1 : "Composition, spécifications et critères de  
25 conformité communs des ciments communs ") les ciments ne peuvent pas contenir un tel type de scories lentement refroidies dans la quantité proposée dans les brevets cités. En particulier, les caractéristiques d'une telle scories lentement refroidies de haut fourneau ne sont pas conformes à la condition

pour des scories de haut fourneau généralement utilisées dans les ciments, comme décrit dans EN 197-1.

En raison des inconvénients des agents réducteurs ou d'immobilisation connus, il existe un besoin pour un nouveau réducteur de chrome hexavalent, qui peut être utilisé dans le meulage de ciment particulièrement (mais sans limitation) dans le cas des scories avec une teneur élevée de chaux libre.

### Résumé de l'invention

L'invention fournit un procédé pour réduire le chrome hexavalent dans le ciment comportant l'addition de composés de l'antimoine (III) audit ciment. Dans un autre mode de réalisation, l'invention fournit un additif de ciment comportant un mélange composé de l'antimoine (III) avec les porteurs appropriés et/ou des adjuvants, pour usage pour les fins de réduction du chrome hexavalent dans le ciment.

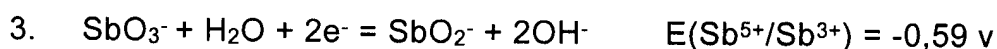
Dans encore un autre mode de réalisation, l'invention se rapporte également à une composition en ciment que l'on peut obtenir par ledit procédé et sensiblement libre de chrome hexavalent.

### Description détaillée de l'invention

Il a été constaté que les inconvénients de l'art antérieur peuvent être surmontés en utilisant des composés de l'antimoine (III) tels que l'oxyde de l'antimoine (III), les sels inorganiques, les composés de coordination (par exemple le chélate d'antimoine (III) avec un ligand), les composés organométalliques de l'antimoine (III) ou un mélange. Chaque composé d'antimoine (III) peut être ajouté au ciment en poudre et/ou sous une forme additive liquide, par exemple solubilisé, dispersé et/ou suspendu dans l'eau ou dans un solvant organique.

Il a été constaté en fait que l'antimoine (III) est un agent réducteur dans des conditions alcalines, comme démontré par le potentiel redox pour

la réaction suivante [Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 83<sup>ème</sup> édition, 2002-2003]:



Il a également été constaté que l'antimoine (III) n'est pas affecté par la teneur libre en CaO des scories, comme indiqué plus tard dans l'exemple. En fait, l'utilisation des composés de l'antimoine (III) pour la réduction du chrome hexavalent dans le ciment est avantageuse, particulièrement en comparaison avec les fer ou les sels stanneux utilisés jusqu'ici. En référence au JP2003292351A, EP1439154A1 et JP2004051424A, l'utilisation des composés de l'antimoine (III) en tant qu'agent réducteur est innovatrice (parce que dans les documents cités, l'élimination du chrome hexavalent est clairement obtenue en se servant des propriétés réductrices du soufre, ou par immobilisation physique en bentonites, des zéolites ou des antimoniate, sans référence aux propriétés redox des composés d'antimoine (III)) et avantageuse (grâce à l'absence des scories lentement refroidies, la présente invention peut être utilisée sans limitations dans les ciments communs).

Le procédé de l'invention comporte ainsi l'introduction au ciment avant, pendant ou après le meulage des scories et du gypse et/ou d'autres additifs (par exemple dans un moulin à boule ou à rouleau), d'un composé d'antimoine (III), dans l'une des formes suivantes, ou un mélange de celles-ci:

- Oxyde d'antimoine (III) et/ou un sel inorganique d'antimoine (III) ;
- Un chélate d'antimoine (III) avec un ligand inorganique ou organique ;
- Un composé organométallique d'antimoine (III).

Alternativement, la méthode de l'invention comporte l'introduction au ciment, avant, pendant ou après le meulage du clinker et du gypse et/ou d'autres additifs (par exemple dans un moulin à boule ou à rouleau), d'un



additif liquide comportant un composé de l'antimoine (III), dans l'une des formes indiquée ci-dessus, ou un mélange. L'additif liquide peut contenir d'autres composants tels que des antioxydants et/ou des extracteurs de l'oxygène, sur option avec un aide de meulage et/ou un renforceur de performance du ciment. Le porteur liquide de l'additif est l'eau ou un solvant organique (par exemple les glycols d'éthylène ou de propylène, la glycérine, les alcools) ou des mélanges de ceux-ci.

L'introduction au ciment peut être effectuée avant, pendant ou après le meulage du clinker et du gypse et/ou d'autres additifs (par exemple dans un moulin à boule ou à rouleau), d'une suspension ou d'une dispersion des particules solides dans un porteur liquide. Les particules solides peuvent être de l'un des composés de l'antimoine (III) indiqués ci-dessus, ou un mélange de ceux-ci. La dispersion ou la suspension comporte habituellement un agent de modification de viscosité et peut comporter des antioxydants, des extracteurs de l'oxygène, des aides de meulage et/ou des renforceurs de performance du ciment ou des mélanges de ceux-ci. Le porteur liquide de la suspension est l'eau ou un solvant organique (par exemple les glycols d'éthylène ou de propylène, la glycérine, les alcools) ou les mélanges de ceux-ci.

Le composé d'antimoine (III) est de préférence sélectionné à partir de :

- L'oxyde d'antimoine (III).
- Un sel inorganique d'antimoine (III), tel que, mais sans restriction, le chlorure, le fluorure, le carbonate, le sulphate, l'hydroxyde, le bromure, l'iodure, l'acétate, le phosphate.
- Un composé de chélate d'antimoine (III), dans lequel la chélation peut être obtenue avec un ligand inorganique ou organique tel que, mais sans restriction, le fluorure, le chlorure, le carbonate, le tartrate, l'ossalate, le citrate, le lactate, le glycolate, l'acétate, les sels d'acide

éthylènediaminotétraacétique, les glycols d'éthylène ou de propylène, la glycérine, les alkanolamines.

- Un composé organométallique de l'antimoine (III).

Le composé de l'antimoine (iii) est ajouté au ciment afin d'avoir une  
5 quantité d'antimoine de 0,0008% à 0,08% pour chaque ppm de Cr(VI) à  
réduire. Les pourcentages sont exprimés comme masse d'antimoine sur la  
masse du ciment. Par exemple, si le composé de l'antimoine (iii) utilisé est le  
3H<sub>2</sub>O du Sb<sub>2</sub>K<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>12</sub> de tartrate de potassium d'antimoine (un composé de  
10 chélate d'antimoine dans lequel le ligand est le tartrate et l'antimoine est  
36,5% de la masse totale), il peut être ajouté au ciment afin d'avoir une  
quantité de 0,0022% à 0,22% pour chaque ppm de Cr(VI) à réduire.

Le composé de l'antimoine (III) peut être solubilisé dans un porteur  
liquide. La quantité de composé de l'antimoine (III) peut être de 1 à 95%  
(selon sa solubilité dans le porteur liquide) sur le poids total de l'additif  
15 liquide. L'additif liquide est ajouté au ciment afin d'avoir une quantité  
d'antimoine de 0,0008% à 0,08% pour chaque ppm de Cr(VI) à réduire. Les  
pourcentages sont exprimés en masse d'antimoine sur la masse du ciment.  
Par exemple, si l'additif liquide est un soluté de 10% (sur le poids total de  
l'additif liquide) de citrate sodique d'antimoine (III) Na[Sb(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>], il peut  
20 être ajouté au ciment afin d'avoir une quantité de 0,035% à 3,5% pour  
chaque ppm de Cr(VI) à réduire. Le porteur liquide est de préférence l'eau ou  
un solvant organique (par exemple les glycols d'éthylène ou de propylène, la  
glycérine, les alcools) ou des mélanges de ceux-ci. En comparaison à la  
forme de poudre, l'utilisation d'un porteur liquide peut être avantageuse en  
25 terme de salubrité et de sûreté environnementales, éliminant les risques  
d'inhalation.

L'invention fournit également une oxydation possible de l'antimoine  
(III). C'est la raison pour laquelle l'additif liquide mentionné ci-dessus peut

contenir, en sus du composé de l'antimoine (III), d'autres composants tels qu'un antioxydant ou des extracteurs de l'oxygène. Le terme "antioxydant" se rapporte à des compositions, des matériaux ou des composés qui diminuent le taux d'oxydation ou réduisent autrement les effets indésirables de l'oxydation sur l'agent réducteur du Cr (vi) décrit ci-dessus.

Plusieurs antioxydants peuvent être utilisés selon l'invention. Ceux-ci comprennent, mais sans y être limités :

- 2,6-di(t-butyl)-4-méthylphénol (BHT) ;
- 2,2'-méthylène-bis(6-t-butyl-p-crésol) ;
- 10 - Triphénylphosphite ;
- Tris-(nonylphényl)phosphate ;
- Dilaurylthiodipropionate ;
- Dioxyde de soufre ;
- Butyrophénone ;
- 15 - Anisole hydroxy butylé.

Le terme "extracteur de l'oxygène" se rapporte aux compositions, aux matériaux ou aux composés qui peuvent enlever l'oxygène, par exemple par la réaction ou la combinaison avec l'oxygène enfermé, ou en catalysant une réaction d'oxydation en donnant des produits inoffensifs.

20 Plusieurs antioxydants peuvent être utilisés dans la présente invention. Ceux-ci comprennent, mais sans y être limités:

- Les composés contenant un hydrocarbure éthyléniquement insaturé : un polymère diène tel que le polyisoprène, le polybutadiène et leurs copolymères (styrène - butadiène) ;
- 25 - Un phénolique ou sel ou dérivé de ceux-ci : l'hydroquinone, le pyrocatecholé et leurs dérivés ;
- L'hydroxylamine ou l'hydrazine ou leurs dérivés ;
- L'acide sulfureux ou ses sels dérivés : le sulfite, le bisulfure et le

thiosulfate ;

- Un complexe de transition métallique.

Quand l'additif est sous forme liquide, il peut sur option contenir d'autres composants tels que les aides de meulage ou les renforceurs de performance de ciment ou les mélanges de ceux-ci.

L'additif peut être sous la forme d'une suspension de particules solides dans un porteur liquide. Les particules solides peuvent être l'un des composés de l'antimoine (III) indiqués ci-dessus, ou leurs mélanges. Une dispersion solide permet obtenir une augmentation de la phase active en cas de composés de l'antimoine (III) médiocrement solubles dans le porteur liquide. En comparaison avec la forme de poudre, l'utilisation d'un porteur liquide permet de réaliser de plus grands avantages en termes de salubrité et de sûreté environnementale, éliminant les risques d'inhalation humaine. Cette suspension peut être ajoutée au ciment afin d'avoir une quantité d'antimoine de 0,0008% à 0,08% pour chaque ppm de Cr(VI) à réduire. Les pourcentages sont exprimés en masse d'antimoine sur la masse du ciment. Par exemple, si la suspension est faite par la suspension dans l'eau de particules solides du  $Sb_2K_2C_8H_4O_{12} \cdot 3H_2O$  de tartrate de potassium d'antimoine et si la quantité dudit composé d'antimoine (III) est 36% (sur le poids total de la suspension), la suspension peut être ajoutées au ciment afin d'avoir une quantité de 0,006% à 0,61% pour chaque ppm de Cr(VI) à réduire. Le porteur liquide peut être l'eau ou un solvant organique (par exemple les glycols d'éthylène ou de propylène, la glycérine, les alcools) ou un mélange de ceux-ci.

Les suspensions peuvent sur option contenir un agent de modification de viscosité (VMA) tel que :

- Les polysaccharides de biopolymères sélectionnés à partir du groupe se composant de la gomme de welan, la gomme diutan, le xanthane,

le rhamsan, le gellan, le dextrane, le pullulan, le curdlan et leurs dérivés ;

- Les gommes marines choisies dans le groupe se composant de l'algine, l'agar, le carraghénane, et leurs dérivés ;

5 - Les exsudats de plant les choisis dans le groupe se composant de l'haricot de sauterelle, le gombo, le psyllium, le prosopis, et leurs dérivés ;

- Les gommes à base d'amidon choisies dans le groupe se composant des éthers, des esters, et leurs dérivés;

10 - Les épaississants associatifs choisis dans le groupe se composant du copolymère acrylique gonflable hydrophobiquement modifiés d'alcali, les copolymères hydrophobiquement modifiés d'uréthane, les épaississants associatifs à base de polyuréthanes, la cellulose (par exemple la cellulose hydroxyéthylique, la carboxyméthylhydroxyéthylcellulose), les polyacrylates et les polyéthers.

15 D'autres exemples des porteurs liquides pour suspendre les sels de l'antimoine (III) comprennent les alkanolamines, les glycols, les alcools, les glycérols ou les mélanges de ceux-ci.

20 Par exemple, une suspension est faite par la suspension dans de l'eau des particules solides de l'oxyde de l'antimoine (III) ( $Sb_2O_3$ ). La viscosité de l'eau est modifiée en utilisant un VMA à base de gomme de xanthane. Si la quantité dudit composé de l'antimoine (III) est de 20% (sur le poids total de la suspension), la suspension peut être ajoutée au ciment afin d'avoir une quantité de 0,0048% à 0,48% pour chaque ppm de Cr(VI) à réduire.

25 Les suspensions peuvent sur option contenir, en sus du composé de l'antimoine (III), d'autres composants tels que les antioxydants mentionnés ci-dessus et/ou des extracteurs d'oxygène, des aides de meulage ou des renforceurs de performance de ciment ou des mélanges de ceux-ci.

L'invention est illustrée en plus de détails dans l'exemple suivant.

### Exemple

Une composition en composé d'antimoine (III) a été formulée en mélangeant la poudre de tartrate de potassium d'antimoine (III) et du VMA à base de gomme xanthane. Les deux produits sont dispersés dans l'eau. Un extracteur phénolique de l'oxygène permet de diminuer l'oxydation de l'antimoine (III).

La présente invention a été comparée à différents genres d'agents réducteurs de chrome généralement utilisés dans les usines de ciment : Poudre de sulfate de fer (II), suspension de sulfate d'étain (II), solution de sulfate d'étain (II) et solution de chlorure d'étain (II).

Dans cette épreuve, du clinker avec un contenu élevé de chaux libre (environ 1,8%) a été moulé avec 5% de gypse dans un moulin à boule de laboratoire. Quatre meulage de ciment ont été effectué : le premier sans additif afin de vérifier la teneur en Cr(VI) du ciment, les autres en ajoutant les trois agents réducteurs de chrome. La quantité de chrome hexavalent soluble a été vérifiée selon la méthode d'essai standard européenne PrEN 196-10 et confirmée par la chromatographie ionique, [voir pour les détails "Determination of soluble chromates in cement and cement based materials by ion chromatography", Zement Kalk Gips International, n°7/2005, Vol. 58, p.55].

Les dosages utilise sont les suivants :

- Suspension de tartrate d'antimoine (III) 36% : 0,0065% sur le poids du clinker pour chaque ppm de Cr(VI) à réduire ;

- Suspension de  $\text{SnSO}_4$  50% : 0,003% sur le poids du clinker pour chaque ppm de Cr(VI) à réduire ;

-  $\text{SnCl}_2$  50% solution: 0,003% sur le poids du clinker pour chaque ppm de Cr(VI) à réduire ;

- Solution de  $\text{SnSO}_4$  20% : 0,0075% sur le poids du clinker pour chaque ppm de Cr(VI) à réduire;

- Poudre de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  : 0,020% sur le poids du clinker pour chaque ppm de Cr(VI) à réduire.

Les résultats obtenus par tous les additifs sont indiqués dans le Tableau.

5 Tableau: Efficacité des composés d'antimoine (III) et de l'étain (II)/sels de fer (II) sur le clinker avec une teneur élevée en chaux libre ( $\text{CaO} = 1,8\%$ )

Additif réduisant le chromate	Forme	Teneur en phase active (%)	Dosage (%)	Quantité de Cr (VI) (ppm)
None	-	-	-	10,0
Composé Sb (III)	Dispersion	36	0,065	0,1
Sulphate Sn (II)	Dispersion	50	0,030	6,0
Chlorure Sn (II)	Solution	50	0,030	7,3
Sulphate Sn (II)	Solution	20	0,075	9,0
Sulphate Fe (II)	Poudre	100	0,200	7,0

En présence d'une teneur élevée en chaux libre, on peut facilement observer que :

- 10
- Les additifs à base de l'étain (II) et des sels de fer (II) ont une performance non satisfaisante ;
  - L'additif à base du composé d'antimoine (III) présente un résultat meilleur, réduisant tout le Cr(VI).

## REVENDICATIONS

1. Un procédé pour réduire le chrome hexavalent dans le ciment comportant l'addition, audit ciment, des composés d'antimoine (III) en tant  
5 qu'agents réducteurs.
2. Un procédé selon la revendication 1 dans lequel lesdits composés de l'antimoine (III) sont choisis à partir de : l'oxyde d'antimoine (III), un sel inorganique de l'antimoine (III), un composé de chélate de l'antimoine (III), un composé organométallique de l'antimoine (III).
- 10 3. Un procédé selon la revendication 2 dans lequel le sel inorganique de l'antimoine (III) est choisi parmi le chlorure, le fluorure, le carbonate, le sulfate, l'hydroxyde, le sulfite, le thiosulfate, le nitrate, le nitrite, le sulfocyanate, le formiate, le bromure, l'iodure, l'acétate, le sel de phosphate.
- 15 4. Un procédé selon la revendication 2 dans lequel le composé de l'antimoine (III) est un chélate de l'antimoine (III) dans lequel la chélation est obtenue avec un ligand inorganique ou organique choisi parmi le fluorure, le chlorure, le sulfure, le carbonate, l'hydroxyde, le tartrate, l'ossalate, le citrate, le lactate, le glucolate, l'acétate, les sels de l'acide éthylènediaminotétraacétique, les glycols d'éthylène ou de propylène, la  
20 glycérine, les alkanolamines, les acides polycarboxyliques, les acides hydroxycarboxyliques, les aminoacides ou le mélange de ceux-ci.
5. Un procédé selon l'une quelconque de revendications 1 à 4, dans lequel le composé de l'antimoine (III) est ajouté sous forme liquide.
- 25 6. Un procédé selon l'une quelconque de revendications 1 à 4, dans lequel le composé de l'antimoine (III) est ajouté sous forme de poudre.
7. Un procédé selon l'une quelconque de revendications 1 à 4, dans lequel le composé de l'antimoine (III) est ajouté sous forme de suspension de particules solides dans un porteur liquide.



8. Un procédé selon la revendication 7, dans lequel le composé de l'antimoine (III) est ajouté avec un agent de modification de viscosité.
9. Un procédé selon la revendication 7 ou 8 dans lequel le porteur liquide est l'eau ou un solvant organique choisi parmi les glycols d'éthylène ou de propylène, la glycérine, les alcools, les éthers, les esters, les aldéhydes, les cétones, les amides, les amines, les acides carboxyliques, les hydrocarbures aromatiques aliphatiques ou, l'hydrocarbure halogéné, ou les mélanges de ceux-ci.
10. Un procédé selon l'une quelconque de revendications 1 à 9 dans lequel le composé de l'antimoine (III) est ajouté avant, pendant ou après le meulage du clinker et du gypse et/ou d'autres additifs.
11. Un procédé selon l'une quelconque de revendications 1 à 10, dans lequel lesdits composés de l'antimoine (III) est ajoutés au clinker de ciment dans des pourcentages afin d'avoir une quantité d'antimoine de 0,0008% à 0,08% du poids du ciment pour chaque ppm de Cr(VI) à réduire.
12. Un procédé selon l'une quelconque de revendications 1 à 11, dans lequel lesdits composés de l'antimoine (III) sont ajoutés ainsi que des antioxydants, des radicaux extracteurs, des aides de meulage, des renforceurs de performance de ciment ou des mélanges de ceux-ci.
13. Un additif de ciment comportant un composé de l'antimoine (III) en admixtion avec des porteurs et/ou des adjuvants appropriés.
14. Un additif de ciment selon la revendication 13 dans lequel lesdits composés de l'antimoine (III) sont choisis à partir de : l'oxyde d'antimoine (III), un sel inorganique de l'antimoine (III), un composé de chélate de l'antimoine (III), un composé organométallique de l'antimoine (III).
15. Un additif de ciment selon la revendication 13 ou 14 sous forme liquide.
16. Un additif de ciment selon la revendication 14 sous la forme de

suspensions de particules solides dans un porteur liquide sur option en présence d'un agent de modification de viscosité.

17. Un additif de ciment selon l'une quelconque de revendications 13 à 16 comportant en sus des antioxydants et/ou des extracteurs de l'oxygène, un  
5 aide de meulage et/ou des renforceurs de performance de ciment.

18. Un additif de ciment selon l'une quelconque de revendications 15 à 17 dans lequel le porteur liquide est l'eau, les glycols d'éthylène ou de propylène, la glycérine, les éthers d'alcools, les esters, les aldéhydes, les cétones, les amides, les amines, les acides carboxyliques, les hydrocarbures  
10 aromatiques aliphatiques ou, l'hydrocarbure halogéné, ou les mélanges de ceux-ci.

19. Une composition de ciment obtenue par les procédés des revendications 1 à 12.